

合金材料的宝藏——高熵合金

A Treasure Trove of Alloy Materials: High-Entropy Alloy

供稿|温雨欣, 张勇 / WEN Yuxin, ZHANG Yong

内
容
导
读

探索新型材料是人类文明进步过程中的永恒追求,特别是应对极端环境或极端条件的应用。21世纪最热门的合金材料非高熵合金莫属。传统合金材料一般只有1~2种主元素,通过添加少量的其他组分来优化材料性能,而高熵合金则含有多种元素(一般3种及以上),能在合金材料界占有一席之地不仅仅是它独特的设计理念,更是它的优异力学性能和功能特性。下面就来简要介绍一下高熵合金为何与众不同又独具魅力!

高熵合金的特性

熵是反映系统混乱程度的参数,也反映空间排列占位的随机性或确定性。克劳修斯熵是说在孤立体系中,熵在增加,典型的例子是热量从高温到低温流动;玻尔兹曼熵是说构成体系的粒子,在空间排列的可能性越多,而构型熵就越大;香农熵是说事件的随机性越大,信息熵越高。随机固溶体的理念也可以表达为原子在空间晶格占位完全无序,其占位的可能性和其原子含量成正比。高熵合金是基于熵的理念开发出来的典型材料,因其无限的成分设计潜力以及出色的机械和物理性能引起广泛关注。材料的发展也由此呈现出“熵增加”的趋势,即向着多组元、多主元的方向发展。高熵合金(HEA)的结构主要有面心立方FCC,体心立方BCC,密排立方HCP,如图1所示。后期也有扩展到高熵非晶、高熵准晶、高熵金属间化合物、高熵陶瓷以及高熵高分子。

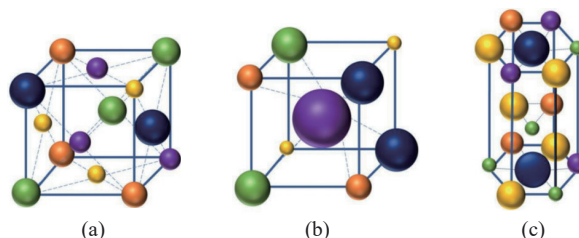


图1 高熵合金的晶体结构^[1]: (a) FCC; (b) BCC; (c) HCP

高熵效应

说到高熵合金的与众不同就不免要提到高熵合金的四大效应,其中最重要的就是高熵效应。如图2所示,传统合金的熵值一般在 $1.0R$ (R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)以下,要远低于高熵合金的熵值界限 $1.5R$ 。合金体系的混合熵一般随着主元素数量的增加而增加,高熵合金如此高的混合熵也会对其相形成产生影响,比如高熵合金会倾向于形成相结构简单的BCC、FCC、或HCP相的固溶体,这是因为高混合熵会使主元素间的相容性增加,避免了因相分离而形成金属间化合物。从熵的角度也有利于统一划分合金材料,如果是纯元素或单组元材

料，混合熵是 0，那就是素材料；传统的常规合金一般是低熵合金材料；特种合金或材料一般是中熵合金，比如不锈钢，高温合金，高速钢，等；高熵合金目前常见的是 Cantor 合金，具有 FCC 结构；Senkov 合金，具有 BCC 结构；以 AlMg 或 AlTi 为基的轻质高熵合金。当然随着研究的深入，高熵合金的范畴在扩大，多相结构的高熵合金对于工程应用更具有优势，先后发展了液体成形优势的共晶高熵合金、析出强化高熵合金、相变韧化高熵合金等。

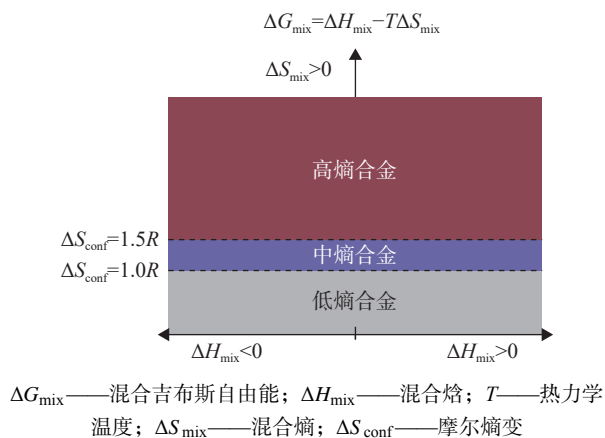


图2 合金根据熵值分类

扩散效应

许多研究表明，高熵合金中元素的自扩散系数要比传统合金低 1 个数量级。原子在高熵合金中主要是通过空位机制扩散，不同原子的熔点大小和键合强度不同，活性较强的原子更容易扩散到空位，空位填补后能量降低，原子难以继续扩散。Yeh 等^[2]通过拟二元合金设计 Cr-Mn、Fe-Co 和 Fe-Ni 3 种扩散对这一理论进行了验证，CrMnFeCoNi 高熵合金中 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的 Q/T (Q 为热量) 值最大，即扩散系数最低。这是高熵合金中慢扩散效应的最直接证据。高熵合金中的这种扩散就像我们生活中十字路口的交通一样，由于交通工具数量和种类的增加，十字路口很容易出现拥堵，导致汽车行驶速度变慢（图 3）。

晶格畸变效应

由于原子尺寸、键类型和晶格势能的不同，晶体结构发生畸变，这是高熵合金的晶格畸变。高熵合金所具有的极高断裂韧性^[3]、高硬度^[4]、良好的耐

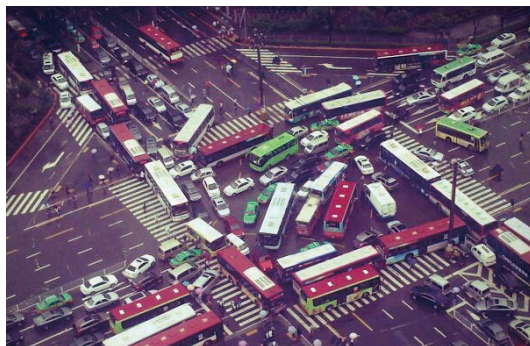


图3 拥挤的十字路口

磨性与抗腐蚀性^[5]等优异性能一般认为与晶格畸变紧密相关，晶格畸变是高熵合金中最重要的核心效应。组成合金原子半径的均方差可以衡量高熵合金的晶格畸变。如果组元不是原子的话可用组份的体积均方差。

“鸡尾酒”效应

高熵合金的“鸡尾酒”效应可以简要描述为不同元素之间的相互作用使合金表现出复合效应，它更为强调合金主元素在原子尺度上的作用，最终会影响合金的宏观性能，甚至产生附加效应。高熵合金组元种类、数量与元素含量的多样性使得成分设计可能性很大，再结合相结构、晶粒大小、晶粒形状等因素使得高熵合金的性能更是有无限可能性，这也是研究人员对其乐此不疲探究的原因吧。

高熵合金的优势性能

随着研究的深入，高熵合金也由最初的 5 种及 5 种以上的等原子比高熵合金向 3 种及 3 种以上的非等原子比中、高熵合金发展，探索高熵合金的优势性能成为现在科研人员更为关注的问题，目前对高熵合金性能的探究主要总结为三点：突破强度-延展性平衡；突破传统材料的性能极限；突破物理性能和机械性能之间的平衡。

突破了强度-延展性平衡

更高的强度和更好的塑性是结构材料永恒的追求。然而，合金的强度和塑性似乎是一对矛盾。强度高的合金往往缺乏塑性，反之亦然。高熵合金的核心思想是通过增加合金的构型熵来稳定化学无序的固溶体相，抑制与之竞争的有序金属间化合物的

形成，形成的单相固溶合金具有较高的强度和良好的塑性。近年来的研究表明，高熵合金由于其新颖独特的成分设计理念，具有突破传统合金“强度-塑性”规律的优势。图4显示了传统合金与高熵合金的强度和延展性对比，可以清楚地看到，与传统合金相比，高熵合金在保持高强度的同时具有良好的延展性，具有打破传统合金强度与延展性平衡的潜力。

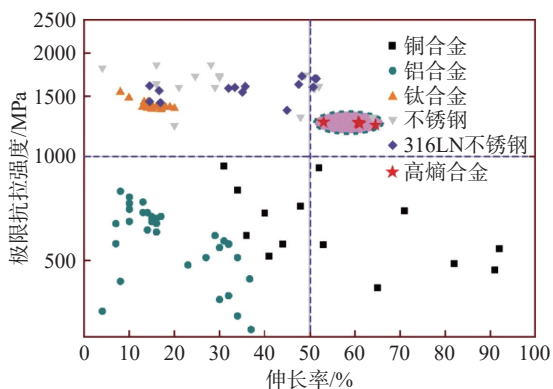


图4 高熵合金与传统合金的强度和延展性对比图^[6]

突破了传统材料的性能极限

高熵合金因热力学、动力学及结构的特殊性能能够突破传统材料性能极限，包括低温塑性、热稳定性、抗辐照性等。在空间探索、低温储存、核反应堆等领域对低温塑性材料的需求越来越迫切，而传统材料的塑性普遍随着温度的降低而降低，高熵合金特殊的设计理念使其具有突破传统材料性能极限的潜力，也让人们在低温高塑性领域看到了希望。

George 课题组系统地研究了面心立方高熵合金的低温和高温拉伸性能，发现具有面心立方结构的 CoCrFeNiMn 合金在室温至 77 K 的较低温度下更强、更韧^[7]。张勇课题组发现面心立方结构 CoCrFeNi 高熵合金在 4.2 K 时抗拉强度达到 1260 MPa，伸长率达到 62%（如图5所示），表现出良好的低温力学性能，在低温塑性方面有较大突破^[6]。

突破了物理性能和机械性能之间的平衡

一般来说，传统材料在极端条件下往往无法提供良好性能，例如合金在保持高硬度时导电性差是传统材料面临的问题。高熵合金的出现具有打破传统材料物理性能与力学性能之间平衡的潜力。Huang 等^[8]利用第一性原理计算发现 CoCrFeNiMn

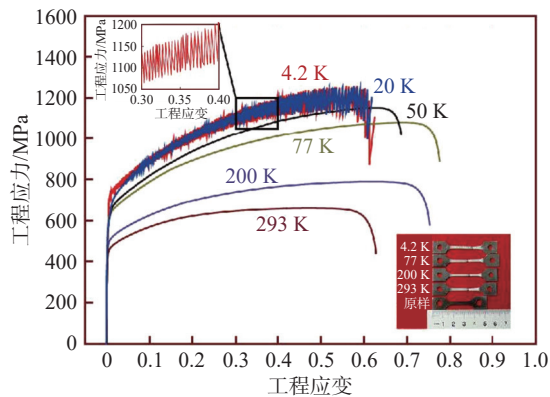


图5 CoCrFeNi 合金的力学性能^[6]

高熵合金的层错能较低，而低层错能是诱发孪晶的关键，高密度孪晶界又能使合金在保持高硬度的同时具有高导电性。我们认为高熵合金在机械性能与物理性能之间的平衡会成为未来研究的热点。

具有仿生结构的高熵合金

从古至今，大自然都是人类的设计思想与重要发明的来源。向自然学习、向生物学习是人类文明不断进步的重要原因，受生物启发发展而来的仿生原理已成为设计新材料的重要参考，比如大多数的疏水材料都是参考了荷叶表面的特殊结构，仿生结构的高熵合金也表现出优于传统材料的力学性能，成为高熵合金界的热门研究领域。

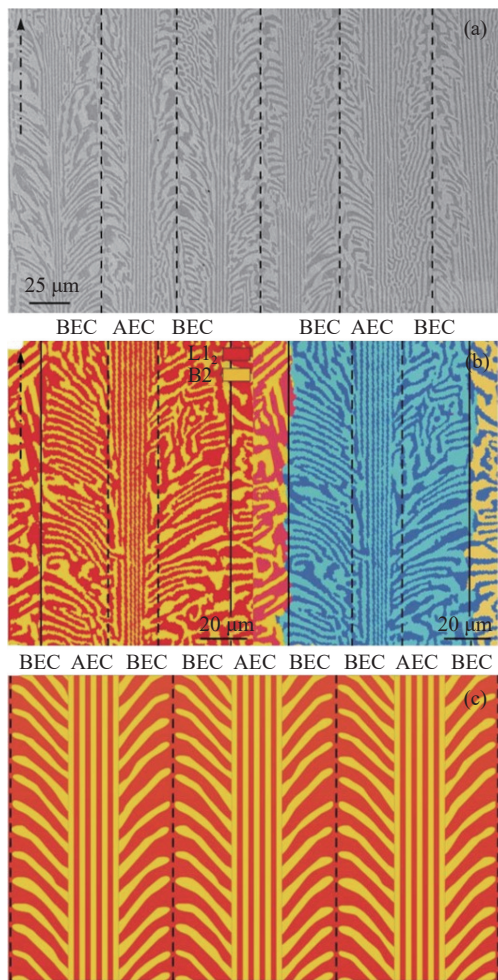
鱼骨结构的高熵合金

Shi 等^[9]采用定向凝固方法制备了 $Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$ 高熵合金，经研究发现此高熵合金呈现出鱼骨状结构（图6），由图7的应力应变曲线图可以惊喜的发现此鱼骨状高熵合金在不牺牲强度的情况下仍具有超高的延伸率（~50%）。

竹纤维结构高熵合金

张勇课题组根据竹子的纤维结构能够在力学性能方面做出有益贡献这一启发，通过拉伸工艺将纤维结构引入到 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 高熵合金中，如图8所示，最终制得的竹纤维异质结构（BFH）钢丝做到了强度延展性双项提升，如图9所示，BFH 650 合金的屈服强度达 1727 MPa，BFH 750 合金的延伸率达 40%，打破了强度与延展性平衡^[10]。

天然生物材料因其复杂巧妙的结构服役在各



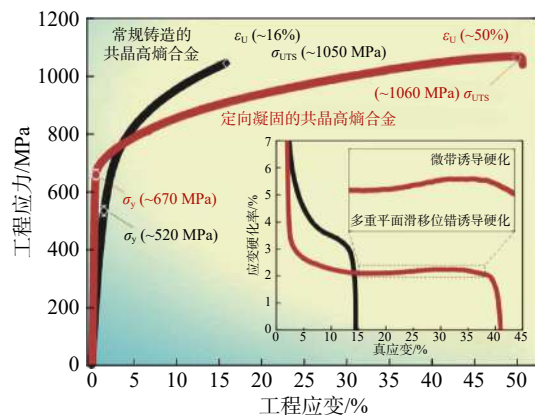
BEC——分枝共晶群；AEC——排列共晶群；L₁₂——软有序面心立方；B₂——硬有序体心立方

图6 Al₁₉Fe₂₀Co₂₀Ni₄₁ 高熵合金的结构图: (a) 扫描电镜背散射电子图, 黑色虚线为晶界, 黑色虚线箭头为定向凝固方向; (b) 放大的电子背散射衍射逆极点图, 其微观结构由柱状颗粒组成, 黑色实线为晶界, 黑色虚线为集束晶界, 黑色虚线箭头为定向凝固方向; (c) 鱼骨状结构原理图^[9]

种各样的环境之下, 研究发现许多具有相似特殊结构的材料具有出乎意料的力学性能, 将这些特殊结构引用到高熵合金设计中也已取得了突破性进展, 近些年对高熵合金的探索更多的是放在成分设计方面, 众所周知, 材料的性能是由成分、结构、工艺共同决定的, 合金的研究除了聚焦于成分设计还应结合合金的结构设计, 这将对高性能高熵合金的发展具有拓展性的意义。

高熵合金的未来发展趋势

随着研究的深入, 高熵合金的特点也逐渐被发



σ_y ——屈服强度, σ_{UTS} ——极限抗拉强度, ϵ_U ——延伸率

图7 Al₁₉Fe₂₀Co₂₀Ni₄₁ 鱼骨状高熵合金及常规铸造方法的高熵合金的应力应变曲线图^[9]

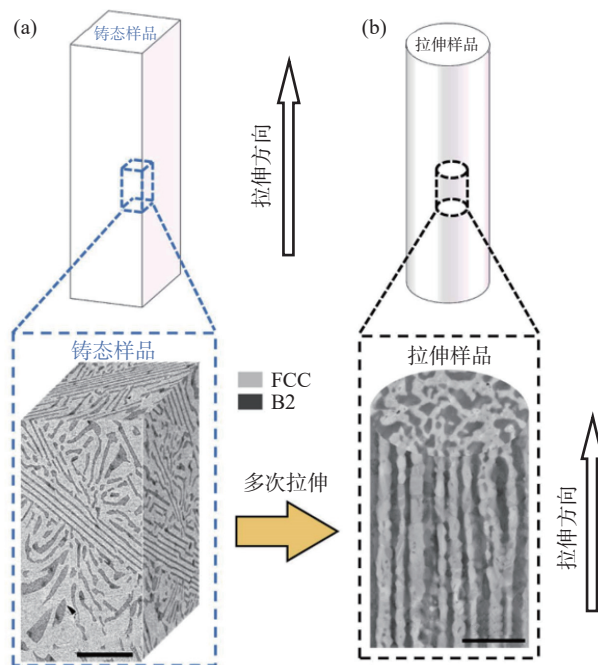


图8 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEAs (共晶高熵合金)的宏观结构: (a) 铸态样品的背散射电子图像; (b) 沿轴向拉伸后合金的纤维状微观结构 (空心箭头表示拉伸方向, 与纤维生长方向和拉伸加载方向平行)^[10]

现, 如极低的韧脆转变温度, 抗辐照、抗腐蚀、高速加载下的高韧性, 侵彻时的自锐性, 低的膨胀系数和高的尺寸稳定性、催化性能、生物相容性能, 极好的抗氢脆性能等。由于高熵合金的成分范围宽广, 具有特定性能成分的需要结合现代的新科技, 比如数据驱动的机器学习, 材料基因和高通量技术^[11]等。新工艺技术的介入也使得高熵合金如虎添翼, 比如纳米高熵合金颗粒具有

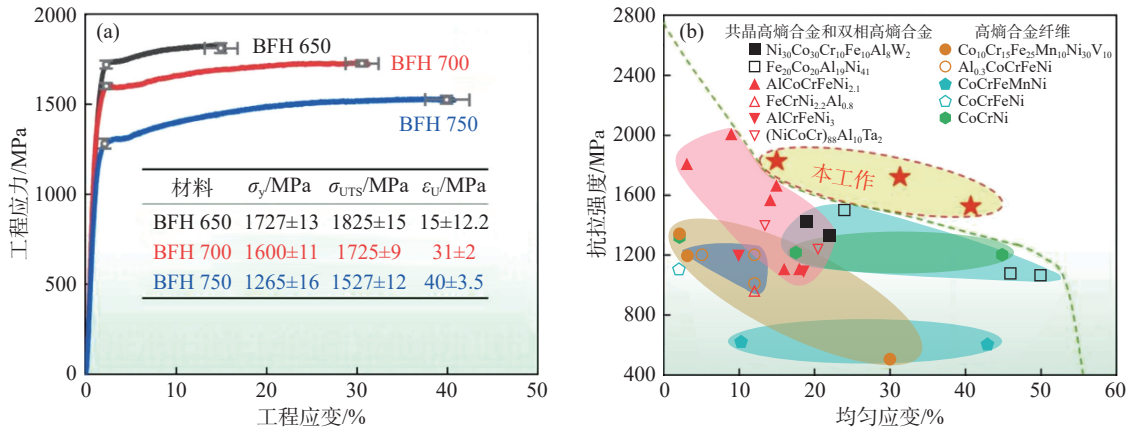


图9 高熵合金的力学性能图: (a) BFH 合金的应力应变曲线; (b) AlCoCrFeNi_{2.1}, BFH HEA 钢丝与先前报道的 EHEAs 和 HEA 纤维的拉伸强度和均匀应变比较^[10]

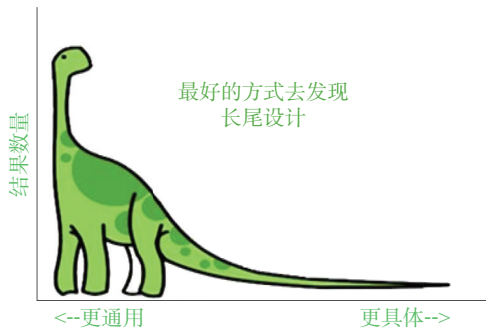


图10 高熵合金的长尾设计

极强的催化性能，甚至在杀死癌细胞方面具有很大的潜力，有报道 3D 打印的高熵合金强韧性大幅度超越铸态性能。近期长尾效应（如图 10 所示）的应用开发出来一系列新型的高性能高熵合金，典型的应用了 20:80 比率，其中有轻质 Al₈₀(MgZnCuLi)₂₀，轻质 Al₈₀(MgZnCuSi)₂₀，高强高导 Cu₈₀(CoCrFeNi)₂₀ 等新型合金。表 1 列了一些常规的典型高熵合金。

表 1 典型高熵合金参数

编号	合金成分	相结构
GS101	Al _{0.3} CoCrFeNi	FCC
GS102	Fe _{28.5} Co _{47.5} Ni ₁₉ Al _{1.6} Si _{3.4}	FCC
GS201	AlCoCrFeNiTi _{0.2}	BCC+B ₂
GS202	W _{0.2} Ta _{0.2} FeCrV	BCC
GS203	Zr ₄₅ Ti _{31.5} Nb _{13.5} Al ₁₀	BCC
GS301	AlCo _{0.4} CrFeNi _{2.7}	FCC+B ₂
GS302	Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀	FCC+HCP

注：GS 为高熵拼音首字母。第一个数字表示合金的相结构，例如：1 为 FCC，2 为 BCC，3 为双相或多相，后两位数字反应合金的发展次序。例如 GS101 为 FCC 相结构第一次在合金发展。

结束语

高熵合金具有不同于传统合金的 4 大效应，其独有的优异性能使高熵合金具有满足特殊环境下服役的能力。高熵合金研发过程中成分设计探究依旧是极为重要的一环，但无限的成分设计给各位研究者带来无限可能的同时也增加了无限的工作量，材料基因技术的引入、长尾效应的应用与仿生结构设计的加持大大提高了高性能高熵合金的设计效率。此外，高熵合金的制备技术也日渐丰富，不同工艺的高熵合金也表现出了令人瞩目的成绩，高熵合金作为合金材料界的一颗“新星”正冉冉升起。

参考文献

- [1] Bridges D, Fieser D, Santiago J J, et al. Novel frontiers in high-entropy alloys. *Metals*, 2023, 13(7): 1193
- [2] Yeh J W, Lin S J, Chin T S, et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multi principal metallic elements. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35(8): 2533
- [3] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 2014, 345 (6201): 1153
- [4] Schuh B, Mendez-Martin F, Völker B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Mater*, 2015, 96: 258
- [5] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, et al. Microstructure and wear behavior of Al_xCo₁₅CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2011, 59(16): 6308
- [6] Liu J P, Guo X X, Lin Q Y, et al. Excellent ductility and serration

- feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures. *Sci China Mater*, 2019, 62(6): 853
- [7] Gali A, George E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 2013, 39: 74
- [8] Huang S, Li W, Lu S, et al. Temperature dependent stacking fault energy of FeCrCoNiMn high entropy alloy. *Scripta Mater*, 2015, 108: 44
- [9] Shi P J, Li R G, Li Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys. *Science*, 2021, 373(6557): 912
- [10] Zhou S C, Dai C D, Hou H X, et al. A remarkable toughening high-entropy-alloy wire with a bionic bamboo fiber heterogeneous structure. *Scripta Mater*, 2023, 226: 115234
- [11] Zhang Y. High-entropy materials: advances and applications. Boca Raton: CRC Press, 2023
- 作者简介:** 温雨欣 (1998—), 女, 河北省邢台市人, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室在读硕士研究生, 主要研究方向为铜基高熵合金。通信地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学; Email: wenyuxin2021@163.com。
- 通信作者:** 张勇 (1969—), 男, 北京市人, 北京科技大学新金属材料国家重点实验室教授, 主要研究方向为高熵材料。通信地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学; Email: dryongzhang@aliyun.com。